

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-370031**

(43)Date of publication of application : **24.12.2002**

(51)Int.CI.

B01J 23/66
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/10
B01J 32/00
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/28

(21)Application number : **2001-179266**

(71)Applicant : **SUMITOMO METAL
MINING CO LTD
NE CHEMCAT CORP**

(22)Date of filing :

13.06.2001

(72)Inventor : **SUGIYAMA MASASHI
SODA KENGO
UEKUSA KISAO
NAGATA MAKOTO
TANAKA YASUSHI
NAGASHIMA TAKESHI**

(54) EXHAUST CLEANING CATALYST, CATALYST BODY, EXHAUST-CLEANING-CATALYST-COATED STRUCTURE EACH USING THE CATALYST, AND EXHAUST CLEANING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust cleaning catalyst which can efficiently remove NOx from exhaust produced during lean combustion, to provide a catalyst body and a catalyst-coated structure each using the catalyst and being excellent in durability, and to provide an exhaust cleaning method which removes NOx from exhaust during lean combustion highly efficiently and highly reliably by using the catalyst.

SOLUTION: There are provided a catalyst used for cleaning exhaust leaving an internal combustion engine operated in a lean air-fuel ratio and comprising a mixed oxide comprising alumina and 3-40 pts.wt., per 100 pts.wt. alumina, cerium dioxide and silver supported by the mixed oxide, a catalyst body and an exhaust-cleaning-catalyst-coated structure each using the catalyst, and an exhaust cleaning method.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-370031

(P2002-370031A)

(43)公開日 平成14年12月24日 (2002.12.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク [*] (参考)
B 0 1 J 23/66		B 0 1 J 23/66	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	23/10	A 4 D 0 4 8
		32/00	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/10		F 0 1 N 3/08	B
32/00		3/10	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-179266(P2001-179266)	(71)出願人 000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	平成13年6月13日 (2001.6.13)	(71)出願人 000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
		(72)発明者 杉山 正史 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属 鉱山株式会社中央研究所内
		(74)代理人 100084308 弁理士 岩見谷 周志
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒、並びにそれを使用する触媒体、排ガス浄化用触媒被覆構造体及び排ガス浄化方法

(57)【要約】

【課題】希薄燃焼排ガス中のNO_xを効率よく除去することができる排ガス浄化用触媒、該触媒を使用する耐久性に優れた触媒体及び触媒被覆構造体、並びに該触媒を使用し希薄燃焼排ガス中のNO_xを高効率、高信頼性で除去する排ガス浄化方法を提供する。

【解決手段】アルミナと該アルミナ100重量部当り3~40重量部の二酸化セリウムとからなる混合酸化物、及び該混合酸化物に担持された銀とを含有してなることを特徴とする希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガス浄化用触媒、並びにそれを使用する触媒体、排ガス浄化用触媒被覆構造体及び排ガス浄化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナと該アルミナ100重量部当り3～40重量部の二酸化セリウムとからなる混合酸化物、及び該混合酸化物に担持された銀とを含有してなることを特徴とする希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガス浄化用触媒。

【請求項2】請求項1に記載の触媒が一定形状に成形又は充填されてなる触媒体。

【請求項3】多数の貫通孔を有する耐火性材料からなる一体構造の支持基質と、該支持基質の少なくとも貫通孔の内表面に層状に被覆された請求項1記載の触媒とを有することを特徴とする排ガス浄化用触媒被覆構造体。

【請求項4】希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガスを、炭化水素存在下で請求項1に記載の排ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項5】前記触媒が請求項2に記載の触媒体又は請求項3に記載の層状の被覆触媒の形態にあることを特徴とする請求項4記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、ボイラーや、ガスタービン、船舶などの内燃機関の燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物の除去に有効な排ガス浄化用触媒、並びにそれを使用する触媒体、排ガス浄化用触媒被覆構造体、及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車をはじめとする内燃機関から排出される各種の燃焼排ガス中には、燃焼生成物である水や二酸化炭素と共に一酸化窒素や二酸化窒素などの窒素酸化物(NO_x)が含まれている。NO_xは人体、特に呼吸器系に悪影響を及ぼすばかりでなく、地球環境保全の上から問題視される酸性雨の原因の1つとなっている。そのため、これら各種の排ガスから効率よく窒素酸化物を除去する技術の開発が望まれている。

【0003】従来、酸素過剰雰囲気下でNO_xを還元除去する方法としては、還元ガスとして僅かな量でも選択的に触媒に吸着するNH₃を使用する技術が既に確立されている。該技術は、いわゆる固定発生源であるボイラーやディーゼルエンジンからの排ガス脱硝方法として工業化されている。しかし、この方法においては未反応の還元剤の回収処理のために特別な装置を必要とし、また臭気が強く有害なアンモニアを用いるので自動車などの移動発生源からの排ガス脱硝技術としては危険性があり適用できない。

【0004】近年、酸素過剰雰囲気の希薄燃焼排ガス中に残存する未燃の炭化水素を還元剤として用いることにより、NO_x還元反応を促進させることができるという報告がなされて以来、この還元反応を促進するための触媒が種々開発され報告されている。例えば、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒が炭化水素を還元剤

として用いるNO_x還元反応に有効であるとする数多くの報告がある。また、特開平4-284848号公報には0.1～4重量%のCu, Fe, Cr, Zn, Ni, Vを含有するアルミナあるいはシリカーアルミナをNO_x還元触媒として使用した例が報告されている。

【0005】さらに、Ptをアルミナに担持した触媒等の担持貴金属触媒を用いると、NO_x還元反応が200～300°C程度の低温領域で進行することが特開平4-267946号公報、特開平5-68855号公報、特開平5-103949号公報などに報告されている。しかしながら、これらの担持貴金属触媒を用いた場合、還元剤である炭化水素の燃焼反応が過度に促進されたり、地球温暖化の原因物質の一つと言われているN₂Oが多量に副生し、無害なN₂への還元反応を選択的に進行させることが困難であるといった欠点を有していた。

【0006】本出願人の方は、先に酸素過剰雰囲気下で炭化水素を還元剤として銀を含有する触媒を用いるとNO_x還元反応が選択的に進行することを見出し、本技術を特開平4-281844号公報に開示した。この開示の後、銀を含有する触媒を用いる類似のNO_x還元除去技術が特開平4-354536号公報、特開平5-92125号公報及び特開平6-277454号公報などに開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの公報に記載されたアルミナ担持銀触媒を用いた排ガス浄化方法では、水蒸気及びSO_x共存下、300°C～400°C程度の比較的低温での脱硝性能が実用的にまだ不十分である。また、触媒を実際に使用する際には触媒を一体構造の基質に層状に被覆して触媒被覆構造体としたり、一定形状に成形したり、容器に充填して使用するがその際に構造体や成形体の耐久性に問題があった。

【0008】本発明は上記従来技術の欠点を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、希薄燃焼排ガス中のNO_xを効率よく除去することができる排ガス浄化用触媒、該触媒を使用する耐久性に優れた触媒体及び触媒被覆構造体、並びに該触媒を使用し希薄燃焼排ガス中のNO_xを高効率、高信頼性で除去する排ガス浄化方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、アルミナと二酸化セリウム(CeO₂)からなる酸化物に銀を担持してなる触媒を使用することにより上記した問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、第一に、アルミナと該アルミナ100重量部当り3～40重量部の二酸化セリウムとからなる混合酸化物、及び該混合酸化物に担持された銀とを含有してなることを特徴とする希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガス浄化用触媒を提供す

る。

【0011】また、本発明は、第二に、上記の触媒が一定形状に成形又は充填されてなる触媒体を提供する。本発明は、第三に、多数の貫通孔を有する耐火性材料からなる一体構造の支持基質と、該支持基質の少なくとも貫通孔の内表面に層状に被覆された上記の触媒とを有することを特徴とする排ガス浄化用触媒被覆構造体を提供するものである。

【0012】さらに、第四に、希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガスを、炭化水素存在下で上記の排ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とする排ガス浄化方法を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細及びその作用についてさらに具体的に説明する。

【0014】(触媒及びその製法)本発明の排ガス浄化用触媒は、アルミナと二酸化セリウムとの混合酸化物に銀を担持してなる触媒である。アルミナとしては、ニアーラミナ等を使用することができます。担体であるアルミナ一二酸化セリウム混合物において、両成分の割合は、アルミナ100重量部に対して二酸化セリウムが3～40重量部である。3重量部未満であるか、又は40重量部を超えると、SO_xと水蒸気共存下での耐久性及び／又は脱硝性能が低下する。

【0015】このような担体に担持される活性金属である銀の状態は特に限定されず、例えば金属状態、酸化物状態及びこれらの混合状態などが挙げられる。特に、自動車などの内燃機関の燃焼排ガス組成は運転状態によって都度変化するため、触媒は還元雰囲気にも酸化雰囲気にも曝されることがある。銀の状態は雰囲気次第で変化し得る。

【0016】アルミナと二酸化セリウムからなる酸化物に対する金属換算での銀の担持量は特に限定されないが、より良好な脱硝性能が得られる点で、触媒全体に対する銀の含有量は金属換算で0.1～10重量%が好ましく、1.5～8重量%の範囲が特に好ましい。

【0017】本発明の触媒の製造方法は特に限定されず、従来から行われている手法、例えば吸着法、ポアフライリング法、インシビエントウェットネス法、蒸発乾固法、スプレー法などの含浸法、混練法、物理混合法及びこれらを組み合わせた方法等、通常採用されている公知の方法を任意に採用することができる。

【0018】例えば、アルミナあるいはアルミナ前駆体物質と二酸化セリウム粉末とを予め混合した後、銀源を担持させて乾燥・焼成する。利用することができるアルミナ前駆体物質としては、例えば、ベーマイト、擬ベーマイト、バイアライトあるいはノルストラント等の水酸化アルミニウムが挙げられる。また、アルミニウム源とセリウム塩と銀塩の混合水溶液にアルカリを添加して沈殿させる共沈法により得た沈殿物を乾燥・焼成する

方法も適用できる。

【0019】上記共沈により得られた沈殿物の乾燥温度は特に限定されるものではなく、通常80～120°C程度である。また、その後の焼成の温度は通常300～1000°C、好ましくは400～900°C程度である。焼成温度が1000°Cを越えると、触媒の比表面積が極端に小さくなることが多く好ましくない。このときの雰囲気は特に限定されないが、触媒組成に応じて空気中、不活性ガス中、酸素中、水蒸気中などの各雰囲気を適宜選択すればよく、また各雰囲気を一定時間毎に交互に代えてよい。

【0020】(触媒体)本発明の触媒体は、上記触媒を所定の形状に成形又は粉末状態のまま一定の空間内に充填してなるものである。該触媒体は浄化されるべき排ガスがその内部を流通するように構成される。触媒体を成形体とする場合は、その形状は特に制限されず、例えば、層状(シート状ないしは被膜状)、球状、円筒状、ハニカム状、ラセン状、粒状、ペレット状、リング状など種々の形状が挙げられる。これらの形状、大きさなどは使用条件に応じて任意に選択すればよい。

【0021】粉末状の触媒を所望形状の触媒体に成形する方法としては、通常用いられる公知の方法でよい。必要に応じて通常バインダーを用いる。バインダーとしては通常用いられる公知のものを利用することができる。

【0022】(触媒被覆構造体)本発明の触媒被覆構造体とは、多数の貫通孔を有する耐火性材料で構成された一体構造の支持基質の少なくとも貫通孔の内表面上に上記した触媒を被覆してなるものである。

【0023】該触媒被覆構造体に用いられる支持基質には、多数の貫通孔が設けられており、使用時に該貫通孔が排ガスの流通方向に沿うように配置される。その流通方向に垂直な断面において、通常、開孔率60～90%、好ましくは70～90%であって、その数は5.06cm²(1平方インチ)当り通常30～700個、好ましくは200～600個である。触媒は、少なくとも該貫通孔の内表面上に被覆されるが、その支持基質の端面や側面に被覆されていてもよい。

【0024】該耐火性支持基質の材質としては、 α -型のアルミナ、ムライト、コーチェライト、シリコンカーバイド等のセラミックスやオーステナイト系、フェライト系のステンレス鋼等の金属等が使用される。形状もハニカム状や連続フォーム状等の慣用のものが使用できる。好ましい支持基質は、コーチェライト製又はステンレス鋼製でハニカム状のものである。

【0025】該支持基質への触媒の被覆方法としては、一定の粒度に整粒した本発明の触媒をバインダーと共に又はバインダーを用いないで前記支持基質の内表面上に被覆する、いわゆる通常のウォッシュコート法やゾルゲル法が適用できる。ここで用いるバインダーとしては、例えばアルミナゾル、シリカゾル、チタニアゾル等が挙げられる。また、上記の支持基質の所定表面に予めアル

ミナを被覆しておいて、これに本発明の触媒活性物質である銀成分の担持処理を行って触媒被覆層を形成してもよい。支持基質への触媒層の被覆量は限定されないが、支持基質単位体積（見掛けの体積）当り50～250g/L程度が好ましく、100～200g/L程度とすることがより好ましい。

【0026】（排ガス浄化方法）本発明の排ガス浄化方法は希薄空燃比で運転される内燃機関からの排ガスを前述の本発明の排ガス浄化用触媒と接触させることを特徴とし、これにより排ガス中のNO_xを除去し排ガスを浄化するものである。排ガスと接触させられる浄化触媒の形態は何ら限定されない。触媒は上述した触媒体の形態であってもよいし、上記の触媒被覆構造体に設けられた被覆触媒層の形態であってもよい。

【0027】希薄空燃比で燃焼される内燃機関からの排ガスは、一般に、CO、HC（炭化水素）及びH₂といった還元性成分と、NO_x及びO₂といった酸化性成分とを含有するが、両者相互の完全な酸化還元反応に必要な化学量論量よりも過剰量の酸素を含有している。本発明の排ガス浄化方法によれば、このような酸素過剰の条件下で排ガスが本発明の触媒と接触させられる結果、NO_xはN₂とH₂Oにまで還元分解されると同時にHCなどの還元剤もCO₂とH₂Oに完全酸化されるという効果が得られる。

【0028】ディーゼルエンジンの排ガスのように排ガスそのもののHC/NO_x比が低い場合には、排ガス中にメタン換算濃度で数百～数千ppm程度の燃料HC等を外部添加した後、本発明の触媒と接触させる方法を採用すれば十分に高いNO_x除去率を達成できる。なお、ここでいうHCとは、パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素および芳香族炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテルなどの含酸素有機化合物、ガソリン、灯油、軽油、A重油などを含んだものを意味する。

【0029】本発明による触媒を用いて、希薄空燃比の領域で運転される内燃機関の燃焼排ガスを浄化する際のガス空間速度(SV)は特に限定されるものではないが、SV5,000h⁻¹以上で200,000h⁻¹以下とする。

【0030】

【実施例】以下に実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。しかし、本発明は下記実施例に限定されるものでない。

（1）触媒の調製

以下に、本発明の触媒の調製を示す実施例を説明する。

【0031】【実施例1】アーチアルミナ270gと二酸化セリウム30gを予め混合した酸化物を、硝酸銀24.5gを含む900mlの水溶液に浸漬した後、攪拌しながら加熱し水分を蒸発させた。これを110°Cで通風乾燥後、空気中600°Cで

3時間焼成して触媒1を得た。触媒1における金属換算でのAgの含有量は、触媒全体の重量に対して4.5重量%である。

【0032】【実施例2～7及び比較例1～3】実施例1での触媒1の調製に際し、アルミナ100重量部に対する二酸化セリウムの量をそれぞれ0重量部、2重量部、5重量部、20重量部、35重量部、40重量部及び45重量部とした以外は実施例1と同様にして、触媒C1（比較例1）、触媒C2（比較例2）、触媒2（実施例2）、触媒3（実施例3）、触媒4（実施例4）、触媒5（実施例5）、触媒C3（比較例3）を得た。また、実施例1における触媒1の調製に際し、触媒全体の重量に対する銀の含有量をそれぞれ2重量%及び8重量%とした以外は実施例1と同様にして触媒6（実施例6）、触媒7（実施例7）を得た。

【0033】【実施例8】

触媒被覆構造体の製造：粉末状の触媒1（実施例1）60gを、アルミナゾル（Al₂O₃ 固形分10重量%）8g及び水120mlと共にポールミルポットに仕込み、湿式粉碎してスラリーを得た。このスラリーの中に、市販の400cps i (セル/inch²) コージェライトハニカム基質からくり貫かれた直径1インチ、長さ2.5インチの円筒状コアを浸漬し、引き上げた後余分のスラリーをエアープローで除去し乾燥した。その後、500°Cで30分焼成し、ハニカム1リットル当たりドライ換算で150gの固体分を被覆して触媒被覆構造体（以下、ハニカム触媒という）を得た。

【0034】以下に上記した実施例1～7及び比較例1～3の触媒及び実施例8のハニカム触媒を用いて形成した排ガス浄化用触媒体について、種々の条件下において脱硝性能を評価した。その結果について述べる。

【0035】【評価実施例1】触媒1を加圧成型した後、粉碎して粒度を350～500μmに整粒し、内径15mmのステンレス製反応管に充填して触媒体を形成し、これを常圧固定床流通反応装置に装着した。

【0036】この触媒体に、反応管内の排ガス温度を400°Cに保ち、モデル排ガスとしてNO:750ppm, O₂:10%, 灯油(C1):4500ppm, H₂O:10%, SO_x:2ppm, 残部:N₂からなる混合ガスを空間速度75,000h⁻¹で10時間通過させた後、温度を300～400°Cの範囲の所定温度に設定して脱硝性能を評価した。反応管出口ガス組成の分析において、NOとN₂の濃度については化学発光式NO_x計で測定し、N₂O濃度はPorapack Qカラムを装着したガスクロマトグラフ・熱伝導度検出器を用いて測定した。以下の式で定義される脱硝率を求めた。結果を表1に示す。尚、N₂O及びNO₂は殆ど生成しなかった。

【0037】

【数1】

$$\text{脱硝率} (\%) = \frac{\text{反応管入口NO濃度} - \text{反応管出口NOx濃度}}{\text{反応管入口NO濃度}} \times 100$$

【0038】[評価実施例2～7及び評価比較例1～3]触媒1の代わりにそれぞれの触媒2～7及び触媒C1～C3を使用した以外は評価実施例1と同様にして脱硝率を測定した。結果を表1に示す。なお、実施例の触媒を使用したいずれの評価実施例でもN₂O及びNO₂は殆ど生成しなかった。

【0039】[評価実施例8]触媒1の代わりに実施例8

のハニカム触媒を直径15mm、長さ32mmの円筒状に加工し、内径15mmのステンレス製反応管に充填して触媒床を構成したこと、及び該触媒床に対してフィードするガスの空間速度を30,000h⁻¹としたこと以外は評価実施例1と同様にして脱硝性能を評価した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

評価例	使用した触媒	各温度における脱硝率(%)		
		300°C	350°C	400°C
評価実施例1	触媒1	33	54	67
評価実施例2	触媒2	30	48	68
評価実施例3	触媒3	40	55	66
評価実施例4	触媒4	34	51	64
評価実施例5	触媒5	30	47	60
評価実施例6	触媒6	31	45	63
評価実施例7	触媒7	41	52	60
評価比較例1	触媒C1	15	31	58
評価比較例2	触媒C2	17	29	56
評価比較例3	触媒C3	20	39	52
評価実施例8	ハニカム触媒	32	50	63

【0041】表1に示された結果から本発明の実施例である触媒1～7及びハニカム触媒は比較例の触媒である触媒C1～C3に比べて脱硝率が高く、特に300°C及び350°Cの低温においてもその効果が顕著であることがわかる。

【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明の排ガス浄化用触媒、並びに該触媒を使用する触媒体、排ガス浄化用触媒

被覆構造体及び排ガス浄化方法によれば、SO_xと水蒸気が共存する希薄燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物を高い転化率で還元除去でき、かつ脱硝性能は耐久性に優れる。したがって、本発明の排ガス浄化用触媒、並びに該触媒を使用する触媒体、排ガス浄化用触媒被覆構造体及び排ガス浄化方法は内燃機関の燃焼排ガス浄化に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.CI.7 F O 1 N 3/08 3/10 3/28	識別記号 3 0 1	F I F O 1 N 3/28 B O 1 D 53/36	(参考) 3 0 1 P Z A B C 1 0 2 H 1 0 4 A
--	---------------	--	--

(72)発明者 曽田 健吾
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 植草 吉幸男
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 永田 誠
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イー・ケ
ムキャット株式会社沼津工場内

(72)発明者 田中 康
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イー・ケ
ムキャット株式会社沼津工場内

(72)発明者 長島 健
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イー・ケ
ムキャット株式会社沼津工場内

:(6) 002-370031 (P2002-370031A)

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB05 BA07 BA14
CA18 FB10 FC02 GA16 GA18
GB04W GB05W GB10X
4D048 AA06 AA13 AA18 AB02 AB07
AC02 BA03X BA19X BA34X
BA42X BB02
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A
BA01B BB02A BB02B BB04A
BB04B BB06A BB06B BC32A
BC32B BC43A BC43B CA03
CA08 CA13 CA14 CA15 DA06
EA18 EC22Y FA01 FA02
FA03 FB14 FB23 FB30 FC08